

⑤

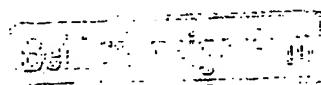
Int. Cl. 2:

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



G 03 F 7/10

DT 26 40 105 A 1



⑪

Offenlegungsschrift 26 40 105

⑫

Aktenzeichen: P 26 40 105.8

⑬

Anmeldetag: 7. 9. 76

⑭

Offenlegungstag: 17. 3. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

8. 9. 75 Japan 109234-75

⑮

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von photopolymeren Tiefdruckformen

⑯

Anmelder: Nippon Paint Co., Ltd., Osaka; Tokuoka Kogyo K.K., Kyoto (Japan)

⑰

Vertreter: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dr.-Ing.; Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. von, Dipl.-Chem.; Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 5000 Köln u. 6232 Bad Soden

⑱

Erfinder: Sakurai, Kiyomi, Neyagawa, Osaka (Japan)

DT 26 40 105 A 1

2640105

VON KREISLER SCHÖNWALD MEYER EISHOLD
FUES VON KREISLER KELLER SELTING

PATENTANWÄLTE

Nippon Paint Co., Ltd., Osaka, Japan
und
Tokuoka Kogyo Kabushiki Kaisha
Kyoto, Japan

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
Dr.-Ing. Th. Meyer, Köln
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
Dr. J. F. Fues, Köln.
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln

5. KÖLN I 6.9.76 AvK+Ax/IM
DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF

Verfahren zur Herstellung von photopolymeren Tiefdruckformen

Die Erfindung betrifft eine photopolymere Tiefdruckform, insbesondere eine mit Rasternäpfchen oder Druckelementen von gleicher Tiefe versehene photopolymere Tiefdruckform.

Der Tiefdruck wird so durchgeführt, daß zunächst die Oberfläche der Druckform mit der Druckfarbe eingefärbt wird, worauf die an der Oberfläche der Druckform haften gebliebene Druckfarbe abgerakelt wird, so daß nur die vertieften Druckelemente die Druckfarbe zurückhalten. Die in diesen vertieften Druckelementen enthaltene Druckfarbe wird auf den Druckträger übertragen. Für die Tonwertwiedergabe bei diesem Tiefdruck sind die folgenden beiden Systeme verfügbar:

- (1) Das sogenannte "übliche System", bei dem die Tiefe der konkaven Teile oder Rasternäpfchen von den Lichtern zu den Schatten verändert wird, wodurch das Volumen der in den Druckelementen enthaltenen Druckfarbe eingestellt wird.
- (2) Der sog. "flächenvariable Tiefdruck", bei dem die Druckelemente die gleiche Tiefe, jedoch verschiedene Ober-

709811/0801

2640105

-2-

flächengröße haben, um das in den vertieften Druckelementen enthaltene Volumen der Druckfarbe einzustellen.

Bei diesen Druckformen für den flächenvariablen Tiefdruck wird eine Kupferplatte oder ein Kupferzylinder mit Eisen-(III)-chloridlösung zur Bildung der konkaven Druckelemente geätzt. Beim üblichen Verfahren liegt somit ein Problem der Gesundheitsgefährdung am Arbeitsplatz und ein Problem der Umweltverunreinigung, das sich aus der Beseitigung der unbrauchbaren Ätzflüssigkeit ergibt, vor. Außerdem hat dieses Verfahren den Nachteil, daß grosse Erfahrung und Geschicklichkeit beim Ätzen zur Einstellung der Tiefe der Druckelemente erforderlich ist. Ein weiterer sehr grosser Nachteil besteht darin, daß das Verfahren aufgrund der äußerst hohen Kosten der Druckform für den Druck kleiner Auflagen ungeeignet ist.

Hauptgegenstand der Erfindung ist eine einfach herstellbare, billige photopolymere Druckform für den flächenvariablen Tiefdruck, bei der durch Verwendung einer photopolymeren Masse die vorstehend genannten Probleme gelöst werden.

Zur Herstellung der vertieften Druckelemente auf der lichthärtbaren Photopolymerschicht wird die Photopolymermasse durch einen Film mit transparenten und undurchsichtigen Bereichen (z.B. einen Film, der durch Rasterphotographie der Vorlage mit Hilfe eines Tiefdruckkontakt-rasters hergestellt worden ist, nachstehend als "Rasterpositivfilm" bezeichnet) belichtet, worauf die unbelichteten Teile, die den undurchsichtigen Stellen des Rasterpositivfilms entsprechen, mit einem Lösungsmittel, das das Photopolymere zu lösen vermag (z.B. Wasser, wässrige Alkalien, Alkohole) herausgewaschen werden. In dieser Weise wird eine Rastertiefdruckform erhalten, in der die ursprüngliche Gradation durch die unterschiedliche

709811/0801

Oberflächengröße der Druckelemente wiedergegeben wird.

Die Vorteile der Erfindung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die Abbildungen veranschaulicht:

Fig. 1-1 und 1-2 zeigen schematisch im Querschnitt die photopolymere Druckform in den Phasen der Belichtung und des Herauswaschens beim üblichen Verfahren

Fig. 2-1 und 2-2 zeigen schematisch im Querschnitt die photopolymere Druckform in den Phasen der Belichtung und des Herauswaschens gemäss der Erfindung

In diesen Abbildungen bezeichnen die Bezugsziffern die folgenden Teile:

Mit 1 ist ein Träger, mit 2 eine photopolymere Schicht (oder eine Schicht einer Photopolymermasse), mit 2-1 ein durch Belichtung gehärteter Bereich (oder ein belichteter Bereich), mit 2-2 ein bei der Belichtung nicht gehärteter Bereich (oder ein unbelichteter Bereich), mit 3 ein Positiv- oder Negativfilm, mit 3-1 ein transparenter Bereich und mit 3-2 ein nichttransparenter oder un durchsichtiger Teil bezeichnet.

Beim Prozeß des Härtens durch das durch die transparenten Bereiche eines Rasterpositivfilms fallenden Lichts verursacht das einfallende Licht, wie in Fig. 1-1 ange deutet, eine Streuung des Lichts in der Polymerschicht oder die Bildung eines Reflexionslichthofs im darunter liegenden Träger, wodurch ein latentes Bild mit Pyramidenform auf der Photopolymerschicht erzeugt wird. Durch Herauswaschen dieses latenten Bildes mit einem geeigneten Lösungsmittel und Trocknen wird eine Rastertiefdruckform erhalten, die in der in Fig. 1-2 dargestellten Weise aus gebildet ist, worin der Teil mit großer belichteter Fläche, d.h. der Teil, der einem kleinen undurchsichtigen Bereich

des Rasterpositivfilms entspricht, eine geringe Tiefe des konkaven Bereichs aufweist, und der Teil, der einer großen undurchsichtigen Fläche des Rasterpositivfilms entspricht, eine große Tiefe des konkaven Teils oder Druckelements aufweist. In dieser Weise wird durch die Kombination der Variation der Oberflächengröße und der Tiefe der konkaven Teile oder Rasternäpfchen eine Druckform für den sog. flächen- und tiefenvariablen Tiefdruck erhalten. Bei der Herstellung einer solchen Tiefdruckform aus einem Photopolymeren kann die Oberflächengröße der vertieften Druckelemente jederzeit mit der erforderlichen Genauigkeit durch den verwendeten Rasterpositivfilm wiedergegeben werden, aber die Tiefe der Rasternäpfchen lässt sich kaum auf einen bestimmten Wert einstellen, weil die Tiefe, die durch den Rasterpositivfilm variabel ist, einer Schwankung durch die Belichtungsbedingungen, Auswaschbedingungen usw. unterliegt. Wenn beispielsweise die Belichtungszeit zu lang ist, wird die Tiefe der Rasternäpfchen insgesamt gering. Wenn im Gegensatz hierzu die Belichtungszeit zu kurz ist, wird die Pyramidenform der Druckelemente nicht ausgebildet, und eine große Tiefe ist die Folge. Ferner unterliegen in den latenten Bildern aus den in Fig. 1-1 dargestellten zu härtenden Bereichen die tiefsten Teile ^{nicht} der belichteten Bereiche der Photopolymermasse einer Härtung durch Licht von verhältnismässig geringer Intensität, z.B. durch einen Reflexionslichthof oder durch Streuung. In diesen Bereichen ist die Härtung geringer als in den belichteten Bereichen. Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine durch den Einfluss der Waschdauer, Waschtemperatur usw. erhältliche Variation der Tiefe der Bilder. Die zwangsläufige Schwierigkeit, eine bestimmte Tiefe der Druckelemente auszubilden, stellt einen grossen Nachteil für die Druckleistung der Druckform dar, mit der kein gleichbleibender Druckausfall erzielbar ist, da das Fassungsvermögen der vertieften Druckelemente, die die Druckfarbe zurückhalten, in jedem Fall unterschiedlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist eine verbesserte Tiefdruckform, in der die vertieften Druckelemente jederzeit die gleiche Tiefe haben und der Nachteil, daß die Tiefe der konkaven Druckelemente sich mit den Oberflächengrößen ändert, ausgeschaltet ist.

Gemäß der Erfindung wird die photopolymere Tiefdruckform hergestellt, indem ein photopolymerisierbares Material, das aus einem Träger und einer darauf aufgebrachten Schicht aus einer photopolymerisierbaren Masse durch einen Negativfilm oder Positivfilm belichtet wird, durch die photopolymerisierbare Masse in den belichteten Bereichen des photopolymerisierbaren Materials gehärtet wird, worauf die photopolymerisierbare Masse in den unbelichteten Bereichen der photopolymeren Druckform bis zum Boden der Schicht herausgewaschen wird, wobei eine photopolymere Tiefdruckform erhalten wird, deren vertiefte Bereiche die gleiche Tiefe aufweisen. Die photopolymerisierbare Schicht hat eine solche Dicke, daß wenigstens ein Teil der Unterseite der Schicht in den unbelichteten Bereichen mit dem Trägermaterial nach beendeter Härtung der photopolymerisierbaren Masse in den belichteten Bereichen in Berührung ist.

Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher beschrieben. Das durch die belichteten Bereiche fallende Licht bewirkt eine Härtung des Harzes bis in die unterste Schicht, wie in Fig. 2-1 dargestellt. Wenn zu diesem Zeitpunkt eine Belichtung zur Vollendung des Härtens des Harzes im belichteten Bereich dort vorgenommen wird, wo die Oberfläche des undurchsichtigen Teils des Films am größten ist, d.h. dort, wo die Flächengröße des transparenten Teils am kleinsten ist, ist wenigstens ein Teil der untersten Schicht des Harzes im unbelichteten Bereich mit dem Träger oder der Oberfläche der Klebstoffschicht in Berührung. Die Dicke der Harzschicht, die diesen Bedingungen entspricht, kann nach der Zahl der Linien des zu verwen-

-6-

denden Negativfilms oder Positivfilms sowie nach der Art der photopolymerisierbaren Masse, z.B. nach dem Unterschied in der Empfindlichkeit, der Refraktion des Photopolymeren oder nach der Stärke des Reflexionslichthofs des zu verwendenden Trägers gewählt werden. Beispielsweise liegt die nach der Zahl der Linien des Rasterpositivfilms gewählte Filmdicke vorzugsweise im Bereich von 5 - 50 μ bei 59Linien/cm (150Linien/Zoll), 5 bis 100 μ im Falle von 33 Linien/cm (85/Zoll) und 5 bis 200 μ im Falle von 20 Linien /cm (50/Zoll). Innerhalb dieser Bereiche kann die Dicke der Photopolymerschicht unter Berücksichtigung der Stärke des Reflexionslichthofs des zu verwendenden Trägers oder im Verhältnis zur erforderlichen Tiefe der Druckelemente oder Rasternäpfchen bestimmt werden.

Nach beendeter Belichtung wird durch Entwickeln der Photopolymerschicht mit einem Lösungsmittel, z.B. Wasser, wässrigem Alkali oder Alkohol, und Herauswaschen der unbelichteten Photopolymermasse bis zu einer solchen Tiefe, daß die Oberfläche des Trägermaterials sichtbar wird oder, wenn eine Klebstoffsenschicht verwendet wird, bis zu einer Tiefe, in der die Oberfläche der Klebstoffsenschicht sichtbar wird, eine Tiefdruckform erhalten, deren vertiefte Druckelemente die gleiche Tiefe haben wie in Fig. 2-2 dargestellt.

In der vorstehend beschriebenen Weise können durch vorherige Bildung einer Schicht einer photopolymerisierbaren Masse, die die gleiche Filmdicke wie die erforderliche Tiefe der vertieften Druckelemente hat, auf einem Träger, durch Belichtung und anschließendes vollständiges Herauswaschen der unbelichteten Bereiche bis zu einer Tiefe, in der die Oberfläche des Trägers oder die Oberfläche der Klebstoffsenschicht sichtbar wird, Unregelmäßigkeiten in der Tiefe der Photopolymerschicht in Abhängigkeit von den Waschbedingungen verhindert werden, und die Tiefe der Druckelemente kann unabhängig von ihrer Oberflächen-

größe konstant gehalten werden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren kann zur Ausbildung von Rasternäpfchen von gleicher Tiefe die Belichtungszeit auf das Minimum eingestellt werden, bei dem ein Bild von maximaler Dichte des Rasterpositivfilms (d.h. des Teils, an dem die undurchsichtige Fläche am größten ist) verbleibt. Das Herauswaschen kann entweder durch Aufsprühen der Waschflüssigkeit auf die Oberfläche der Photopolymerschicht nach der Belichtung oder durch sanftes Reiben der Oberfläche dieser Photopolymerschicht in der Waschflüssigkeit erfolgen, bis eine Tiefe erreicht ist, an der die Oberfläche des Trägers oder der Klebstoffschicht erscheint.

Als Trägermaterialien eignen sich im Rahmen der Erfindung Metalle und Kunststoffe. Die Form des Trägers kann flächig oder zylindrisch sein. Flachformen können für den Bogen-tiefdruck verwendet werden. Zylindrische Formen oder Rundformen eignen sich für die allgemein in Gebrauch befindlichen Rotationstiefdruckpressen, d.h. für den endlosen kontinuierlichen Druck. Als Metalle werden Eisen, Aluminium und Kupfer und als Kunststoffe Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester usw. bevorzugt. Im Falle eines zylindrischen Trägers werden Metalle wie Eisen, Aluminium und Kupfer vom Standpunkt der Festigkeit bevorzugt. Bei Verwendung eines solchen metallischen Trägers kann ein Klebstoff zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen Träger und Photopolymerschicht aufgebracht werden. Ferner können die metallischen Träger vorher einer chemischen Behandlung unterworfen werden, um starke Haftung zwischen dem Träger und der Schicht der photopolymerisierbaren Masse sicherzustellen. Als chemische Behandlung eignet sich beispielsweise eine Behandlung mit Zinkphosphat bei Trägern aus Eisen und eine Chromatbehandlung für Träger aus Aluminium.

Außer der Verbesserung der Haftfestigkeit bewirkt diese chemische Behandlung die Ausschaltung des metallischen Glanzes, so daß es möglich ist, die nachteiligen Auswirkungen eines übermäßig starken Reflexionslichthofes an der Oberfläche des Trägers auszuschalten. Die Anwesenheit eines übermäßig starken Reflexionslichthofs ist bei der Herstellung von Druckformen für den flächenvariablen Tiefdruck äußerst unerwünscht. Geeignet ist eine Stärke des Reflexionslichthofs, bei der die Reflexion bei Belichtung mit UV-Licht von 360 $\mu\mu$ im Bereich von 5 bis 40 % liegt. Mit Hilfe der genannten chemischen Behandlung wird die Reflexion auf der Oberfläche des Trägers in den geeigneten Bereich gebracht.

Als photopolymerisierbare Massen eignen sich für die Zwecke der Erfindung feste oder flüssige Massen, die lichthärtbar sind. Eine feste photopolymerisierbare Masse ist besonders bei Verwendung eines Trägers in Zylinderform erwünscht. Besonders bevorzugt wird eine photopolymerisierbare Masse, die nicht nur die oben genannten Eigenschaften aufweist, sondern auch/einem geeigneten Lösungsmittel unter Bildung einer Lösung verdünnt werden kann. Eine solche photopolymerisierbare Masse ist für den Arbeitsprozeß des Aufbringens auf einen zylindrischen Träger vorteilhaft.

Im allgemeinen enthält die photopolymerisierbare Masse ein schichtbildendes polymeres Material, ein additionspolymerisierbares Äthylenisch ungesättigtes Monomeres als Härtungskomponente und einen Photopolymerisationsinitiator, der das Monomere unter Belichtung zu polymerisieren vermag. Als Beispiele geeigneter polymerer Materialien sind teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, stickstoffhaltige Derivate von Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, z.B. Alkylcellulose (z.B. Methylcellulose und Äthylcellulose), Hydroxyalkylalkylcelluloseäther (z.B. Hydroxypropylmethylcellulose

-9-

und Hydroxyäthyläthylcellulose), Celluloseacetatphthalat und Hydroxalkylcellulosephthalat, Polyamidharze und Polyesterharze zu nennen.

Als additionspolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Monomere eignen sich Verbindungen, die nicht flüchtig sind und einen Siedepunkt von nicht weniger als 100°C in der Atmosphäre haben, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Diacetonacrylamid, N-t-Butylmethacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid sowie Salze und Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure. Als Salze von Acrylsäure und Methacrylsäure kommen beispielsweise Metallsalze, z.B. Calcium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalze und Ammoniumsalze infrage. Als Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure eignen sich beispielsweise Alkylester, z.B. Methylester, Äthylester, n-Butylester und Isobutylester, Hydroxyalkylester, z.B. β -Hydroxyäthylester und β -Hydroxypropylester, Monoester und Diester von Polyalkylenglykolen und mehrwertige Ester von Polymethylolalkanen (z.B. Trimethylolalkane und Tetramethylolalkane). Besonders bevorzugt von diesen Monomeren werden Metallsalze von Acrylsäure oder Methacrylsäure, z.B. Calciumacrylat, Calciummethacrylat, Magnesiumacrylat, Magnesiummethacrylat, Zinkacrylat, Zinkmethacrylat, Aluminiumacrylat und Aluminiummethacrylat. Diese Monomeren liegen im allgemeinen in kristalliner Form bei Raumtemperatur vor und sind in Alkoholen, z.B. Methanol und Äthanol, wässrigen Alkoholen, Wasser, angesäuertem Wasser usw. löslich. Ihre Zersetzungstemperaturen liegen im allgemeinen über etwa 300°C.

Als Photopolymerisationsinitiatoren eignen sich beispielsweise Benzoin oder Benzoinalkyläther (z.B. Methyläther, Äthyläther, Isopropyläther, n-Butyläther, Octyläther), ω -Bromacetophenon und Benzylanthrachinon.

In der photopolymerisierbaren Masse wird das äthylenisch

709811/0801

-10-

ungesättigte Monomere in einer Menge von nicht mehr als 300 Gew.-teilen, vorzugsweise 5 bis 150 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-teile des polymeren Materials verwendet. Der Photopolymerisationsinitiator kann in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile des äthyleatisch ungesättigten Monomeren verwendet werden.

Außer den vorstehend genannten drei Komponenten kann die photopolymerisierbare Masse weitere Zusatzstoffe, z.B. einen Polymerisationsinhibitor, ein Antioxidans (z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol und 2,6-Di-t-butyl-p-cresol), einen Füllstoff (z.B. Glas, Glimmer, Talkum, Polyäthylen und Polymethylmethacrylat), Farbstoffe oder Pigmente (z.B. Ruß) enthalten.

Zur Herstellung einer photopolymerisierbaren Masse werden die vorstehend genannten Bestandteile gemischt, falls erforderlich mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Wasser, einem Alkohol oder einem Keton, worauf ggf. eine Entschäumungsbehandlung folgt.

Zur Herstellung einer photopolymeren Druckform wird die photopolymerisierbare Masse auf den Träger aufgebracht und anschließend zur Verdampfung des Lösungsmittels getrocknet, wobei eine Schicht der photopolymerisierbaren Masse in der gewünschten Dicke, die gewöhnlich 5 μ oder mehr beträgt, gebildet wird. Der Auftrag auf den Träger kann beispielsweise nach den folgenden Verfahren erfolgen:

- 1) Die photopolymerisierbare Masse wird auf einen zylindrischen Träger gespritzt und anschließend getrocknet.
- 2) Ein zylindrischer Träger wird in ein Bad der photopolymerisierbaren Masse getaucht, während er so gedreht wird, daß die photopolymerisierbare Masse am Träger haften bleibt, worauf getrocknet wird.

- 3) Eine Auftragwalze, die in ein Bad der photopolymerisierbaren Masse taucht, wird gedreht, wobei die photopolymerisierbare Masse an der Auftragwalze haften bleibt. Die Walze wird mit einem zylindrischen Träger in Berührung gebracht, wodurch die photopolymerisierbare Masse von der Auftragwalze auf den zylindrischen Träger übertragen wird, worauf getrocknet wird.
- 4) Die photopolymerisierbare Masse wird in Form eines Vorhangs durch einen über dem zylindrischen Träger angeordneten Schlitz auf den Träger gegossen, der hierdurch beschichtet wird, worauf die Masse getrocknet wird.
- 5) Die photopolymerisierbare Masse wird aus einer über dem zylindrischen Träger angeordneten Düse auf den Träger extrudiert, während dieser dreht und die Düse parallel zum zylindrischen Träger bewegt wird, worauf getrocknet wird.

Bei allen vorstehend beschriebenen Verfahren muss der zylindrische Träger während des Beschichtungsprozesses und des Trocknens mit konstanter Geschwindigkeit gedreht werden. Die in dieser Weise aufgetragene und geformte photopolymerisierbare Schicht kann in diesem Zustand verwendet werden, oder die Oberfläche der Schicht kann poliert oder geschliffen werden, um die Präzision des Zylinders zu verbessern.

Zur Herstellung einer Tiefdruckform aus der in der beschriebenen Weise hergestellten photopolymeren Druckform werden die photopolymerisierbare Schicht und ein Rasterpositivfilm nach einem üblichen Verfahren, z.B. dem Vakuumkontaktverfahren, in innige Berührung gebracht und mit UV-Strahlung belichtet, wodurch die photopolymerisierbare Masse in den belichteten Bereichen gehärtet wird, worauf der Rasterpositivfilm entfernt und die photopoly-

-12-

merisierbare Schicht einer geeigneten Waschbehandlung mit Wasser, wässrigem Alkali, Alkohol usw. unterworfen wird, um die photopolymerisierbare Masse in den unbelichteten Bereichen herauszuwaschen. Das Waschen wird so lange durchgeführt, bis die Oberfläche des Trägers oder der Klebstoffsicht freigelegt ist. Nach Beendigung des Waschens wird die Druckform in üblicher Weise getrocknet, wobei die gewünschte Rastertiefdruckform mit Druckelementen von gleicher Tiefe erhalten wird.

Da eine photopolymerisierbare Masse, die das genannte bevorzugte äthylenisch ungesättigte Monomere zusammen mit teilweise verseiftem Polyvinylacetat und Benzoin-isopropyläther enthält, zu einem Produkt härtet, das durch eine einfache Wärmebehandlung weiter gehärtet werden kann, ist eine solche Masse für die Herstellung von Tiefdruckformen besonders vorteilhaft.

*< insbesondere Metallsalze von Acrylsäure oder
Methacrylsäure >*
Praktische und z.Zt. bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen, in denen die Mengenangaben in Teilen und Prozentsätzen auf das Gewicht bezogen sind, beschrieben.

Beispiel 1

(A) Oberflächenbehandlung eines Trägermaterials

Ein 0,5 mm dickes Eisenblech wird entfettet und dann 3 Minuten in eine bei 55°C gehaltene Zinkphosphatlösung getaucht, die Phosphationen, Nitrationen, Zinkionen und ein Aktivierungsmittel (hergestellt durch Mischen von 5 Teilen eines Zinkphosphatbehandlungsmittels "Glazinon L-723", hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd. mit 95 Teilen Wasser) enthält, mit warmem Wasser von 60°C sich gewaschen und getrocknet. Durch diese Behandlung ergibt/ eine Oberfläche mit 15 % Reflexion bei Bestrahlung mit UV-Licht von 360 nm Wellenlänge.

709811/0801

(B) Herstellung einer photopolymeren Tiefdruckform

<u>Verwendete Materialien</u>	<u>Teile</u>
50 %ige wässrige Lösung von teilweise verseiftem Polyvinylacetat (Verseifungsgrad 88 Mol-%, mittlerer Polymerisationsgrad 500)	100
30 %iges wässrige Zinkacrylatlösung	70
Methanol	100
Benzoinisopropyläther	2

Die vorstehend genannten Bestandteile werden durch Röhren gut gemischt, wobei eine photopolymerisierbare Lösung erhalten wird. Die Lösung wird mit einer Rakel gleichmäßig auf das oberflächenbehandelte Eisenblech aufgetragen und in einem Ofen 10 Minuten bei 60°C getrocknet, wobei eine Photopolymerschicht mit einer Dicke von 40 µ gebildet wird.

Die erhaltene photopolymere Platte wird in einem Vakuumrahmen in innige Berührung mit einem Rasterpositivfilm gebracht, der ein Bild trägt, das durch Rasterphotographie auf einer Negativplatte mit Tiefen von 0,2 bis 1,40 durch einen Tiefdruckkontaktraster mit 26 Linien/cm (65/Zoll) ("Magenta Gravure Posi" Hersteller Dainippon Screen Co., Ltd.) erzeugt worden ist, und mit einer 3kW-Quecksilberhochdrucklampe aus einem Abstand von 80 cm 2 Minuten belichtet. Anschließend wird der Rasterpositivfilm entfernt und die Platte durch Aufsprühen von Wasser unter einem Druck von 1 kg/cm² für etwa 20 Sekunden gewaschen, um das Photopolymere in den unbelichteten Bereichen zu entfernen, und dann in einem Ofen 5 Minuten bei 100°C getrocknet, wobei eine photopolymere Tiefdruckform, deren vertiefte Druckelemente die gleiche Tiefe von 40 µ haben, erhalten wird.

Beispiel 2

(A) Oberflächenbehandlung eines Trägermaterials

Die Oberfläche eines Eisenzyinders mit einem Umfang von 40 cm und einer Breite von 45 cm wird entfettet und mit der gleichen Zinkphosphatlösung wie in Beispiel 1 behandelt.

(B) Herstellung einer photopolymeren Tiefdruckform

Auf den oberflächenbehandelten Eisenzyinder, der sich mit einer Geschwindigkeit von 10 UpM dreht, wird die gleiche Photopolymerlösung wie in Beispiel 1 aus einer Düse, die einen Durchmesser von 1 mm hat und 1 cm über dem Zylinder befestigt ist, gegossen, während die Düse parallel zum Zylinder mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/Minute bewegt wird. Hierdurch wird die gesamte Oberfläche des Zylinders mit der Photopolymerlösung beschichtet. Nach erfolgtem Auftrag wird der Zylinder weiterhin gedreht, um die photopolymerisierbare Schicht in einem Heißluftstrom etwa 20 Minuten zu trocknen. Hierbei wird eine photopolymerisierbare Schicht mit einer Dicke von 40 μ erhalten.

Die erhaltene Rundform mit der photopolymerisierbaren Schicht wird mit dem gleichen Rasterpositivfilm wie in Beispiel 1 umwickelt und aus einem Abstand von 80 cm 15 Minuten mit einer 3 kW-Quecksilberhochdrucklampe belichtet. Anschließend wird der Rasterpositivfilm entfernt und die photopolymerisierbare Schicht mit Wasser gewaschen, um die photopolymerisierbare Masse in den unbelichteten Bereichen zu entfernen, und dann getrocknet, wobei eine photopolymere zylindrische Tiefdruckform erhalten wird, deren vertiefte Druckelemente eine gleichmäßige Tiefe von 40 μ haben.

Beispiel 3

(A) Oberflächenbehandlung eines Trägermaterials

Ein 0,5 mm dickes Eisenblech wird entfettet und mit der gleichen Zinkphosphatlösung wie in Beispiel 1 behandelt.

(B) Herstellung einer photopolymeren Tiefdruckform

<u>Materialien</u>	<u>Teile</u>
4%ige wässrige Lösung von teil- verseiftem Polyvinylacetat (Verseifungsgrad 88 Mol-%, mittlerer Polymerisationsgrad 500)	100
Zinkacrylat (fest)	10
β -Hydroxypropylmethacrylat	40
Benzoinisopropyläther	2
Methylalkohol	50
Eosin	0,1

Die vorstehend genannten Bestandteile werden durch Rühren gut gemischt, wobei eine Lösung einer photopolymerisierbaren Masse erhalten wird. Diese Lösung wird mit einer Rakel auf das oberflächenbehandelte Eisenblech aufgebracht und etwa 30 Minuten bei 60°C getrocknet, wobei eine photopolymerisierbare Schicht einer Dicke von 40 μ erhalten wird.

Die erhaltene photopolymere Platte wird in einer Vakuumdruckmaske in innige Berührung mit einem Rasterpositivfilm mit 59 Linien/cm (150/Zoll) gebracht und aus einem Abstand von 80 cm 20 Sekunden mit einer 3 kW-Quecksilberhochdrucklampe belichtet. Anschließend wird der Rasterpositivfilm entfernt und die Platte durch Aufsprühen von Wasser unter einem Druck von 1 kg/cm² für etwa 20 Sekunden gewaschen, um die photopolymerisierbare Masse in den unbelichteten Bereichen zu entfernen, und dann 5 Minuten in einem Ofen bei 100°C getrocknet, wobei eine photopolymere Tiefdruckform, deren vertiefte Drücke

709811/0801

elemente eine gleichmässige Tiefe von 40μ haben, erhalten wird.

Beispiel 4

(A) Oberflächenbehandlung eines Trägermaterials

Ein 0,5 mm dickes Eisenblech wird entfettet und mit der gleichen Zinkphosphatlösung wie in Beispiel 1 behandelt.

(B) Herstellung einer photopolymeren Tiefdruckform

Die gleiche Lösung der photopolymerisierbaren Masse wie in Beispiel 3 wird zur Bildung einer photopolymerisierbaren Schicht einer Dicke von 100μ auf das Eisenblech aufgetragen. Die erhaltene photopolymere Platte wird in einem Vakuumrahmen in innige Berührung mit einem RAsterpositivfilm mit $\frac{20}{20}$ Linien/cm ($\frac{50}{50}$ /Zoll) gebracht und 40 Sekunden belichtet, worauf sie unter einem Druck von 1 kg/cm^2 etwa 1 Minute mit Wasser besprüht und getrocknet wird, wobei eine photopolymere Tiefdruckform, deren vertiefte Druckelemente eine gleichbleibende Tiefe von etwa 100μ haben, erhalten wird.

Beispiel 5

(A) Oberflächenbehandlung eines Trägermaterials

Ein 0,5 mm dickes Aluminiumblech wird entfettet und dann 3 Minuten in eine bei 40°C gehaltene Chromatlösung (hergestellt durch Mischen von 2 Teilen eines Mittels, das einen Aluminiumfilm bildet "Alozine 200", hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd. mit 100 Teilen Wasser) getaucht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Diese Behandlung hat zur Folge, daß die Oberfläche bei Bestrahlung mit UV-Licht von $360 \text{ m}\mu$ eine Reflexion von 25 % hat.

-17-

(B) Herstellung einer photopolymeren Tiefdruckform

<u>Materialien</u>	<u>Teile</u>
40%ige wässrige Lösung von teilweiseiftem Polyvinylacetat (Verseifungsgrad 88 Mol-%, mittlerer Polymerisationsgrad 500)	100
Aluminiumacrylat (fest)	10
β -Hydroxypropylmethacrylat	40
Benzoinisopropyläther	2
Methylalkohol	50
Eosin	0,01

Die vorstehend genannten Bestandteile werden durch Rühren gut gemischt, wobei eine Lösung einer photopolymerisierbaren Masse erhalten wird. Diese Lösung wird mit einer Rakel gleichmässig auf das oberflächenbehandelte Aluminiumblech aufgetragen und getrocknet, wobei eine photopolymerisierbare Schicht einer Dicke von 40 μ erhalten wird.

Die erhaltene photopolymere Platte wird in einem Vakuumrahmen in innige Berührung mit einem Rasterpositivfilm mit 26 Linien/cm (65/Zoll) gebracht und auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise behandelt, wobei eine photopolymere Tiefdruckform, deren vertiefte Bereiche eine gleichmässige Tiefe von etwa 40 μ haben, erhalten wird.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von photopolymeren Tiefdruckformen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine photopolymere Platte, die aus einem Trägermaterial und einer darauf gebildeten Schicht einer photopolymerisierbaren Masse besteht, durch einen Negativfilm oder Positivfilm belichtet und hierdurch die photopolymerisierbare Masse in den belichteten Bereichen der photopolymeren Platte härtet und die photopolymerisierbare Masse in den unbelichteten Bereichen der photopolymeren Platte bis zur Unterseite der photopolymerisierbaren Schicht herauswäscht und hierdurch eine photopolymere Tiefdruckform bildet, deren vertiefte Druckelemente die gleiche Tiefe haben, wobei die Schicht eine solche Dicke hat, daß wenigstens ein Teil des Bodens der Schicht in den unbelichteten Bereichen bei beendetem Härten der photopolymerisierbaren Masse in den belichteten Bereichen mit dem Trägermaterial in Berührung ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Masse ein polymeres Material als Bindemittel, ein additionspolymerisierbares, äthylenisch ungesättigtes Monomeres mit einem Siedepunkt von nicht weniger als 100°C an der Atmosphäre und einen Additionspolymerisationsinitiator in einem Gewichtsverhältnis von 100 : 5 bis 150 : 0,1 bis 10 enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das äthylenisch ungesättigte Monomere ein Salz von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Calcium, Magnesium, Zink oder Aluminium ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial ein Zylinder aus Eisen, Aluminium oder Kupfer verwendet wird.

2640105

-19-

5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterial ein Eisenblech oder einen Eisenzylinder, die vorher einer Behandlung mit Zinkphosphat unterworfen worden sind, verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterial ein Aluminiumblech oder einen Aluminiumzylinder, die vorher einer Chromatbehandlung unterworfen worden sind, verwendet.
7. Photopolymere Tiefdruckformen, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 - 6.

709811/0801

~~Leerseite~~

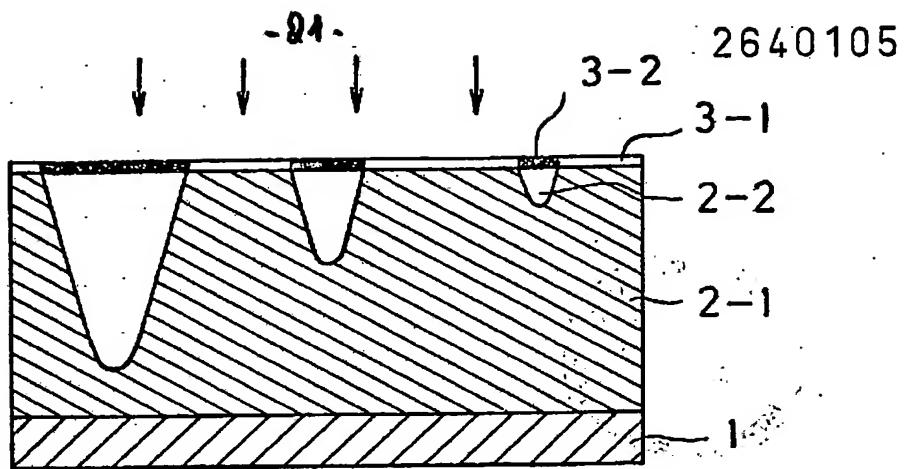


FIG. 1-2

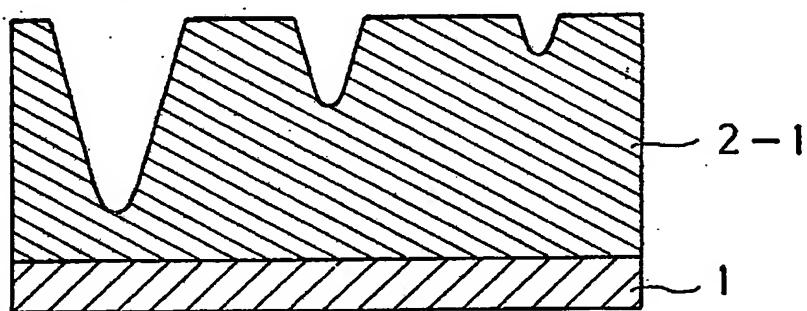


FIG. 2-1

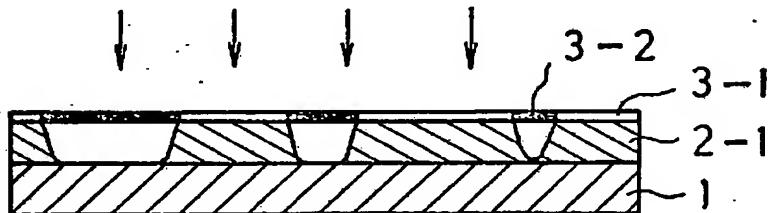


FIG. 2-2



G03F

7-10

AT:07.09.1976 OT:17.03.1977

709811/0801